

10.2.2005

PA 1241796



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

November 01, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/523,684

FILING DATE: November 21, 2003

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



P. SWAIN

Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(e).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Yuji ITOH		Chiba	JAPAN
Ayako NISHIOKA		Chiba	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)
 POLISHING COMPOSITION AND POLISHING METHOD
CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

2387 U.S. PTO
50/523684

112103

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- | | | | | |
|---|---------------------|----|--|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Specification
(Japanese Lang.) | Number of
Pages | 13 | <input type="checkbox"/> CD(s), Number | _____ |
| <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s) | Number of
Sheets | 2 | <input type="checkbox"/> Other (specify) | _____ |
| <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76 | | | | |

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

**FILING FEE
AMOUNT (\$)****\$160.00**

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Sheldon I. LandsmanDATE November 21, 2003

TYPED or PRINTED NAME

Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P78564**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 研磨組成物および研磨方法
 【技術分野】

【0001】

本発明は、基板を研磨する研磨組成物、研磨方法、基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

IC (Integrated circuit; 集積回路) や LSI (Large Scale Integration; 大規模集積回路) における技術の進歩により、それらの動作速度や集積規模が向上し、例えばマイクロプロセッサの高性能化やメモリチップの大容量化が急速に達成されている。これら高性能化には微細加工技術が大きく寄与をしている。この微細加工技術のひとつとして平坦化技術である、化学機械研磨法がある。多層配線工程における、層間絶縁膜、金属プラグ、配線金属の平坦化に使用されている。

【0003】

このうち配線金属は、近年、配線遅延の問題などから銅または銅合金を使用する試みがなされている。銅または銅合金を用いた配線の製造方法としては層間絶縁膜にあらかじめ溝を形成しておき、必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を薄く形成し、ダマシン法などにより銅または銅合金を堆積する。この時銅または銅合金は層間絶縁膜上部に余分に堆積しているために平坦化を行いながら余分な銅または銅合金を除去していく研磨を行うことにより配線を形成する。

【0004】

また、磁気記録媒体として注目を浴びている磁気記憶装置 (MRAM) がある。MRAM では、素子アレイのうち、特定のビットに情報を記録するために、アレイを縦横に横切るビット書き込み線とワード書き込み線とを設け、その交差領域に位置する素子のみを使用して選択書き込みを行う方法 (例えば特許文献1参照) が知られている。この中に金属配線が形成されるが、金属配線はアルミニウムまたはアルミニウム合金、銅または銅合金から成る導体層とこれを囲むようにニッケル-鉄 (パーマロイ) などの強磁性層からなる。必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を強磁性層を挟むように薄く形成する。この金属配線はダマシン法で形成されるが、余分な導体層、強磁性層およびバリア膜は、研磨を行いながら平坦化し除去される。

【0005】

このような研磨を行いながら平坦化する方法として、砥粒を含有する研磨剤で処理する方法が考えられるが、研磨剤のみで処理した場合には、銅または銅合金は一般的に柔らかいのでスクラッチと呼ばれる傷がつきやすく歩留まりが非常に低くなる。また、銅はエッチング剤により溶解することからエッチング剤を添加した研磨剤が考えられ得るが、凸部ばかりではなく凹部もエッチングし、平坦化が出来ないばかりか金属配線部が削れたディッシングという現象が発生してしまう。

【0006】

このような現象を防止する銅または銅合金から成る金属膜を研磨する研磨組成物として、過酸化水素、ペンソトリアゾール、アミノ酢酸を含有し、必要があれば砥粒を含有している組成物が特許文献2に開示されている。ここでペンソトリアゾールは酸化された金属膜と反応保護膜を形成し、凸部を優先的に機械研磨し平坦性が高まると共に低ディッシングに寄与していると記述されている。

【0007】

さらに、特許文献3には、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する、2-キノリンカルボン酸、を添加する研磨組成物を開示している。

【0008】

一方、特許文献4には、メモリーハードディスクに使用される磁気ディスク用基盤の研磨組成物であって、(a) 水と、(b) ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびポリオキシエチレンアリーールエーテルリン酸からなる群より選択される少なくとも1

種類のリン酸エステル化合物と、(c)前記(b)のリン酸エステル化合物以外の無機酸、有機酸およびそれらの塩類からなる群より選択される少なくとも1種類の研磨促進剤と、(d)酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、窒化ケイ素および二酸化マンガンをからなる群より選択される少なくとも1種類の研磨材とを含んでなる研磨用組成物が開示されている。

【0009】

【特許文献1】特開平10-116490号公報

【特許文献2】特開平8-83780号公報

【特許文献3】特開平9-55363号公報

【特許文献4】特開2001-89749号公報

【非特許文献1】最新CMPプロセスと材料技術(技術情報協会)(2002)ページ133

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献2に記載のベンゾトリアゾールを含む研磨組成物は平坦性やディッシングには効果があるものの、ベンゾトリアゾールの防食作用が強いため、研磨速度が著しく低下する欠点があった。

【0011】

また、特許文献3に記載の2-キノリンカルボン酸を用いた研磨組成物では、2-キノリンカルボン酸が著しく高価で工業的に使用することは難しかった。

【0012】

特許文献4はメモリーハードディスクに使用される研磨液であり、本発明に於ける金属配線形成については記載されていない。

【0013】

近年、銅配線の寄生容量の関係から層間絶縁膜としてLowκ材の使用が検討されている。Lowκ材としては無機系、有機系さまざまな材料が開発されているが、次世代のLowκ材としては、誘電率2.3未満程度のものが必要とされている。この誘電率を達成する為にはLowκ材のポーラス化が必須と言われている。非特許文献1によれば、このような材料は機械的強度が弱く、従来用いられているようなCMP研磨圧では破壊されてしまう問題点があり、低圧での研磨が求められている。しかしながら、上記記載の従来技術では高圧研磨を想定しており、低圧での高速研磨は検討されてこなかった。

【0014】

更に、近年配線が細くなる傾向があり、細い配線が高密度で存在する場合、バリア膜及び相関絶縁膜が研磨されくぼみができるエロージョンと言う現象がおこる。これはディッシングと同様配線抵抗を落とすばかりか配線ショートの原因にもなり、抑制することが望まれている。

【0015】

本発明は、エッチング、エロージョンを抑制し金属膜の平坦性を維持したまま高速に研磨できる研磨組成物を提供すると共にこの研磨組成物を用いた金属膜の研磨方法、およびこの研磨組成物で平坦化する工程を含む基板の製造方法を提供することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記課題の解決について鋭意検討した結果、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を平坦化するために水、炭素数6以上のアルキル基を有するリン酸エステル及び前記金属のエッチング剤を含有し、pHが5~11である研磨組成物が前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

すなわち、本発明は以下の【1】~【23】に示される。

〔1〕 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を平坦化するための研磨組成物であって、前記研磨組成物は水、構造中に炭素数6～22のアルキル基を有するリン酸エステル及び前記金属のエッチング剤を含有し、pHが5～11であることを特徴とする研磨組成物。

〔2〕 エッチング剤が酸及び／または塩基と、酸化剤を含む上記〔1〕に記載の研磨組成物。

〔3〕 さらに砥粒を含む上記〔1〕又は〔2〕に記載の研磨組成物。

〔4〕 さらに界面活性剤を含む上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の研磨組成物

〔5〕 さらにアゾール基を2個以上含む化合物をさらに含む上記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔6〕 さらにアミノ酸を含む上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔7〕 アゾール基を1個含む化合物をさらに含む上記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔8〕 炭素数6～22のアルキル基を有する脂肪酸をさらに含む上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔9〕 酸が硫酸、磷酸、ホスホン酸、硝酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸（ヒドロキシ酢酸）、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ニコチン酸、キナルジン酸、アントラニル酸などのカルボン酸いずれか1種以上である上記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔10〕 塩基がアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、アミルアミン、アリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、フルフリルアミンなどのアルキルモノアミン、O-アミノフェノール、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノールなどのヒドロキシル基を有するモノアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、O-フェニレンジアミン、トリメチレンジアミン、2,2-ジアミノジn-プロピルアミン、2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミン、1,5-ジアミノ-3-ペンタノール、1,3-ジアミノ-2-プロパノール、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルポリアルキレンエーテルなどのジアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンジアミンなどのポリアミンのいずれか1種以上である上記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔11〕 酸化剤が酸素、過酸化水素、オゾン、アルキルパーオキサイド、過酸、過マンガニ酸塩、過硫酸塩、ポリオキソ酸、次亜塩素酸塩、過ヨウ素酸塩のいずれか1種以上である上記〔2〕～〔8〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔12〕 砥粒がシリカ、酸化セリウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、有機砥粒のいずれか1種以上である上記〔3〕～〔11〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔13〕 界面活性剤がアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤のいずれか1種以上である上記〔4〕～〔12〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔14〕 界面活性剤がアルキル芳香族スルホン酸またはその塩である上記〔4〕～〔12〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔15〕 アゾール基を2個以上含む化合物がビニル基を含むアゾール重合体である上記〔5〕～〔14〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔16〕 アゾール基を2個以上含む化合物が重量平均分子量で2000～500000である重合

体である上記〔5〕又は〔15〕に記載の研磨組成物。

〔17〕 アミノ酸がグリシン、アラニン、 β -アラニン、2-アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、アロイソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、アロトレオニン、ホモセリン、チロシン、3, 5-ジヨード-チロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロキシン、4-ヒドロキシ-プロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-システイン、4-アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、 δ -ヒドロキシ-リシン、クレアチン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチル-ヒスチジン、3-メチル-ヒスチジン、エルゴチオネイン、トリプトファン、のいずれか1種以上である上記〔6〕～〔16〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔18〕 アゾール基を1個含む化合物がベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールのいずれか1種以上である上記〔7〕～〔17〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔19〕 金属膜が銅または銅を含有する合金からなる上記〔1〕～〔18〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔20〕 金属膜が少なくともバリヤ層と配線金属層の2層に積層されている上記〔1〕～〔18〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔21〕 バリヤ層がタンタル、タンタル合金、窒化タンタル、チタン、チタン合金のいずれか1種以上からなることを特徴とする上記〔20〕に記載の研磨組成物。

〔22〕 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を上記〔1〕～〔21〕のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化することを特徴とする研磨方法。

〔23〕 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を上記〔1〕～〔22〕のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化する工程を含むことを特徴とする基板の製造方法。

【発明の効果】

【0018】

金属膜、特に銅膜の研磨においてリン酸エステルはディッシングを低減することが可能になる。さらに、界面活性剤、アゾール基を2個以上含む化合物、アミノ酸、アゾール基を1個含む化合物、炭素数6以上のアルキル基を有する脂肪酸の少なくとも1種と組み合わせることによって、よりディッシングを低減することができる。

【0019】

さらに、本発明の研磨組成物を用いる研磨方法および基板の製造方法により平坦性の優れた基板を製造することが容易になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0021】

本発明は凹部を有する基体上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を平坦化するため

の研磨組成物に関する。前記研磨組成物は水、構造中に炭素数6以上のアルキル基を有するリン酸エステル及び前記金属のエッチング剤を含有し、pHが5～11の範囲内である。

【0022】

本発明の研磨組成物に含まれる構造中に炭素数6以上のアルキル基を有するリン酸エステルは、ディッシングを低減する効果を有する。

【0023】

本発明に於けるリン酸エステルは、炭素数6以上のアルキル基を有していればその構造は限定されない。したがって構造中にアルキル基以外を有していても構わない、例えばオキシアリレン鎖、フェニレン鎖、フェニル基等が挙げられる。リン酸エステルは一置換、二置換、三置換の三種があるがそのいずれでも構わない。

【0024】

また、カリウム塩、アンモニウム塩の様にリン酸エステル塩であっても構わない。該リン酸エステルは、市販品を用いる事もできるし水酸基を有する化合物から公知の方法で合成して用いることもできる。

【0025】

上記リン酸エステルとしては、オクチルリン酸、デシルリン酸、ラウリルリン酸、ミリスチルリン酸、セチルリン酸、ステアリルリン酸、2級アルキル（平均炭素数13）リン酸、2-エチルヘキシルリン酸、オレイルリン酸、モノステアリルグリセリルエーテルリン酸、モノセチルグリセリルエーテルリン酸、モノオレイルグリセリルエーテルリン酸、イソステアリルグリセリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンオクチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンデシルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン2級アルキル（平均炭素数13）エーテルリン酸、ポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン2オレイルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸等が挙げられる。好ましくはオクチルリン酸、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸等の炭素数8～18のアルキルリン酸エステルやポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン2級アルキル（平均炭素数13）エーテルリン酸のように構造中にオキシエチレン鎖を有するものである。

【0026】

本発明で使用する炭素数6以上のアルキル基を有するリン酸エステルは、一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。添加量としては、0.0001～2質量%である。好ましくは、0.001～1質量%である。少量ではエッチング抑制の効果が少なく、多量に添加しても効果は少なく、場合によっては液の安定性を損なうことにもなりかねない。

【0027】

本発明の研磨組成物に含まれるエッチング剤は研磨を促進すると共に安定した研磨を行うために添加する。該エッチング剤は酸及び/または塩基と、酸化剤を含むものである。これらの組成は被研磨金属種によって適宜選択する。

【0028】

上記酸としては、硫酸、リン酸、ホスホン酸、硝酸などの無機酸、辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸（ヒドロキシ酢酸）、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ニコチン酸、キナリン酸、アントラニル酸などのカルボン酸が挙げられる。

【0029】

上記塩基としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミ

ン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、アミルアミン、アリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、フルフリルアミンなどのアルキルモノアミン、*O*-アミノフェノール、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノールなどのヒドロキシル基を有するモノアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、*O*-フェニレンジアミン、トリメチレンジアミン、2, 2-ジアミノジ-n-プロピルアミン、2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミン、1, 5-ジアミノ-3-ペンタノール、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルポリアルキレンエーテルなどのジアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンなどのポリアミンが挙げられる。これらのうち、好ましくは、アンモニア、水酸化カリウムである。

【0030】

これら酸、塩基はそれぞれ単独であっても良いし、複数種類を併用しても構わない。添加量としては研磨組成物がpHが5~11であれば特に規定しないが、好ましくは0.01~10質量%である。少ないと適切な研磨速度が出ず、多いと金属または金属合金のエッチング速度が速く、平坦化ができずディッシングも抑制することができない。pHは5未満や11を越えると液の安定性を損なう恐れがある。

【0031】

上記酸化剤としては、酸素、オゾン、過酸化水素、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、エチルベンゼンハイドロパーオキシドなどのアルキルパーオキシド、過酢酸、過安息香酸などの過酸、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸塩、過ヨウ素酸カリウムなどの過ヨウ素酸塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、ポリオキソ酸、次亜塩素酸カリウムなどの次亜塩素酸塩などが挙げられる。これらの酸化剤のうち、取り扱いやすい過酸化水素、過硫酸塩が好ましい。

【0032】

酸化剤の添加量としては、研磨組成物に対して0.01~30質量%である。好ましくは、0.05~20質量%であり、更に好ましくは、0.1~10質量%である。少ないと研磨速度が小さく十分な添加効果が得られず、多いと無駄であるばかりか逆に研磨速度を抑制する場合もある。

【0033】

本発明の研磨組成物は、砥粒なしで使用することも出来るが、研磨速度を十分に上げたりする目的で添加することも出来る。砥粒としては、シリカ、酸化セリウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、有機砥粒が挙げられる。これら砥粒は一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。また、上記砥粒成分を二種以上複合した砥粒であっても良い。添加量は研磨組成物に対して30質量%以下である。好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは、10質量%以下である。添加量が多いと、ディッシングの悪化やスクラッチ増大の原因になる。

【0034】

本発明の研磨組成物に界面活性剤を添加するとディッシング効果がより向上する。

【0035】

界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性及び非イオン性のいずれも使用することができる。カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミンまたはその塩、脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。また、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸またはその塩、アルファオレフィンスルホン酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩などのスルホン酸化合物、高級アルコール硫酸エステル、アルキル(フェニル)エーテル硫酸またはその塩などの硫酸エステル化合物。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのエーテル型、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテルなどのエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステルなどのエステル型が挙げられる。これらの内、スルホン酸化

合物界面活性剤が好ましい。更に好ましくは、アルキル基を有するアルキル芳香族スルホン酸またはその塩である。

【0036】

これら界面活性剤はそれぞれ単独であっても良いし、複数種類を併用しても構わない。

【0037】

界面活性剤の添加量は、研磨組成物に対してそれぞれ5質量%以下である。好ましくは1質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下である。

【0038】

本発明の研磨組成物は、アゾール基を2個以上含む化合物をさらに含むことで、ディッシングを低減する効果を有し、エッチング抑制、研磨速度向上の効果がある。

【0039】

本発明におけるアゾール基を2個以上含む化合物は、種々の方法で製造できる。アゾールにはイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾールがあるが、この中にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などの反応性置換基を含んでいるものがある。例えば、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-アミノイミダゾールなどが挙げられる。この内カルボキシル基は、多価アルコール、多価アミンと反応して、それぞれエステル、アミドを生成する。この時多価アルコール、多価アミンとして2価以上の化合物を用いることによって、2個以上のアゾールを有する化合物を製造することができる。同様にヒドロキシル基、アミノ基を有するアゾールからそれらと反応する部位を有する化合物と反応することにより、2個以上のアゾール基を有する化合物を製造することもできる。

【0040】

また、ビニル基を有するアゾールを重合することによって、2個以上のアゾール基を有する化合物を製造することもできる。ビニル基を有するアゾールとしては、1-ビニルイミダゾール、2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-1-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0041】

これら2個以上のアゾール基を有する化合物のうち、ビニル基を有するアゾールを重合して得られた化合物が好ましい。これらは単独で重合しても構わないし、その他のビニル化合物と共重合しても構わない。

【0042】

ビニル基を有するアゾールと共重合できるビニル化合物としては、次の化合物を例示することができる。アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、スチレンなどが挙げられる。

【0043】

このようなビニル化合物の重合方法としては、水溶液、有機溶媒中でのラジカル重合が一般的である。アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル開始剤を用いて重合するが、ドデシルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、メルカプトエタノール、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤で分子量を調整することもできる。

【0044】

このような重合物の分子量としては、重量平均分子量として300~5000000のものを使用することができる。好ましくは、1000~1000000であり、更に好ましくは2000~500000である。

【0045】

本発明で使用されるアゾール基を2個以上含む化合物の研磨組成物への添加量としては、0.001~1質量%である。好ましくは、0.002~0.5質量%であり、更に好ましくは、0.003~0.1質量%である。少量ではエッチング抑制、研磨速度向上の

効果が少なく、多量に添加しても効果は少なく、場合によっては、添加した砥粒の凝集を促進することにもなりかねない。

【0046】

本発明におけるアミノ酸は、グリシン、アラニン、 β -アラニン、2-アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、アロイソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、アロトレオニン、ホモセリン、チロシン、3, 5-ジヨード-チロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロキシン、4-ヒドロキシ-プロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-システイン、4-アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、 δ -ヒドロキシ-リシン、クレアチン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチル-ヒスチジン、3-メチル-ヒスチジン、エルゴチオネイン、トリプトファンなどのアミノ酸が挙げられる。これらのうちで好ましくはグリシン、アラニン、ロイシン、バリン、ヒスチジン、セリンである。

【0047】

これらのアミノ酸は、一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。添加量としては、研磨組成物に対して10質量%以下である。好ましくは、5質量%以下であり、更に好ましくは、2質量%以下である。添加量が多すぎると液の安定性を損なう場合がある。

【0048】

本発明の研磨組成物にアゾール基を1個含む化合物を含むことで、ディッシングを低減する効果を有する。

【0049】

本発明におけるアゾール基を1個含む化合物は、ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-プロトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾールなどが挙げられる。これらの内で好ましくは、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾールである。

【0050】

これらは、一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。添加量としては、研磨組成物に対して5質量%以下である。好ましくは、2質量%以下であり、更に好ましくは、0.5質量%以下である。添加量が多すぎると液の安定性を損なう場合がある。

【0051】

本発明の研磨組成物に炭素数6以上のアルキル基を有する脂肪酸を含むことで、ディッシングを低減する効果を有する。

【0052】

本発明における炭素数6以上のアルキル基を有する脂肪酸としては、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、セバシン酸、オレイン酸、リノール酸などが挙げられる。

【0053】

これらは、一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。添加量としては、研磨組成物に対して5質量%以下である。好ましくは、2質量%以下であり、更に好ましくは、0.5質量%以下である。添加量が多すぎると液の安定性を損なう場合がある。

【0054】

本発明で用いられる研磨組成物は、0～100℃の範囲で用いることができる。一般的には使用する室温近辺が好ましいが、研磨速度を調整するなどの目的などで研磨組成物の温度を調節することも可能である。温度が低すぎると研磨速度が上がらず、0℃以下であると氷ってしまうこともある。また、温度が高いと副反応が起こったりすることも考えられる。好ましくは、10～50℃であり、更に好ましくは、15℃～40℃である。

【0055】

本発明で用いられる研磨組成物の研磨機への滴下量は、研磨機、ウエハの大きさによって決定される。8インチウエハを用いた時には、10～1000ml/分で使用することができる。好ましくは、50～500ml/分であり、更に好ましくは、100～400ml/分である。

【0056】

本発明の研磨組成物を用いた研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に本発明の研磨組成物を供給しながら、被研磨金属膜を有する基板を研磨布に押し当てた状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨金属膜を研磨する方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布を貼り付けた定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨定盤の回転速度は、研磨機の構造、大きさによって全く異なるのでここで規定することは難しいが、10～500m/分で研磨が行われる。好ましくは、20～300m/分であり、更に好ましくは、30～150m/分である。研磨定盤が回転することにより基板研磨の均一性を維持するために、基板を回転する必要がある。基板は、研磨定盤とはほぼ同じ回転数にするが、均一性を得るために若干、回転数を少なくしたり多くしたりすることがある。また、基板はホルダーを通して研磨布に圧力をかけて押し付けるが、この時の圧力は、0.1～100KPaで行うことができる。研磨定盤の回転速度が速いと圧力が低い傾向があったりするので、規定することは難しいが、好ましくは、0.5～80KPaであり、更に好ましくは、1～50KPaである。

【0057】

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタンなどが使用できる。研磨布には、研磨速度を上げたり、スラリーの排出を良くしたりする目的で溝をつけているものが多い。縦横に溝を付けている物(XYグループ)、同心円状に溝を付けている物(Kグループ)などがあるが、本発明の研磨組成物はいずれも用いることができる。また、研磨布は目詰まりを防止し、安定した研磨を行うために、ダイヤモンドなどが付いたドレッサーでドレスするが、一般的に知られている方法を使用することができる。

【0058】

研磨定盤の研磨布上に本発明の研磨組成物を供給する方法としては、ポンプなどで連続的に供給する。この時研磨組成物は全ての成分を含んだ1液で供給されてもよく、更には、液の安定性を考慮して複数種の液に分けて供給することもできる。例えば、過酸化水素の溶液とその他の溶液等。この場合には、研磨布直前に1液にして供給することも出来るし、別ラインでそのまま研磨布上に供給することも可能である。

【0059】

本発明の研磨組成物が研磨する金属膜は、基板表面に設けた凹部を覆うように埋め込まれた金属膜であり、この基板を平坦化研磨することで凹部に埋め込まれた配線層としての金属膜を得るものである。この配線金属膜と基板の間にはバリヤ層が存在し得るが、その場合には一般的に金属膜とともにバリヤ層も研磨の対象にされる。このような金属膜としては、アルミニウム、銅、鉄、タングステン、ニッケル、タンタル、ルテニウムや白金などの白金族金属またはこれら金属の合金が挙げられる。バリヤ層としてはタンタル、チ

タン等の金属又は窒化タンタル、窒化チタン等の金属化合物が挙げられる。好ましくは多層配線部の配線部分あるいは配線部分を覆うようになる金属膜であり、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋めこまれる。更に好ましくは、多層配線部の配線部分になる銅または銅合金、鉄または鉄合金に使用することが出来る。この工程を素子上に配線を形成する方法として更に説明する。まず、基板上的層間絶縁膜に配線を形成する溝および開口部を開け、絶縁膜上に薄くバリア層を形成する。更に、前記溝および開口部を埋め込むようにメッキなどの方法により銅などの配線金属層を形成させる。この金属膜を研磨し、必要があればバリア層および層間絶縁膜層をさらに研磨平坦化を行うことにより金属膜が平坦化された基板を製造することが出来る。バリア層としてはタンタルまたはタンタルを含有する合金、チタンまたはチタンを含有する合金、さらには窒化タンタルなどが好ましい。

【0060】

ここでいう層間絶縁膜とは、酸化ケイ素膜、ヒドロキシセルシスキオキサン（HSQ）、メチルシルセスキオキサン（MSQ）などのケイ素を多量に含む無機系の層間絶縁膜やベンゾシクロブテンからなる膜のような有機系層間絶縁膜であり、また、これらに空孔を持たせた低誘電率層間絶縁膜も用いることが出来る。

【0061】

次に、MRAMにおける配線形成方法について説明する。金属配線はアルミニウムまたはアルミニウム合金、銅または銅合金から成る導体層とこれを囲むようにニッケル-鉄（パーマロイ）などの強磁性層からなる。必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を強磁性層を挟むように薄く形成する。この金属配線はダマシン法で形成されるが、余分な導体層、強磁性層およびバリア膜は、研磨を行いながら平坦化し除去される。

【実施例】

【0062】

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0063】

〈ウエハ〉

ブランケット：銅膜及びタンタル膜が均一に付いたシリコンウエハ

パターン：図1に示すように、溝2深さが500nmで、100 μ m/100 μ m（あるいは9 μ m/1 μ m）のライン2'/スペース3の銅配線パターン形成用シリコンウエハ1に、25nmの厚さのタンタルをバリア膜4として形成し、全面に1000nmの銅膜5を付けたシリコンウエハ。

【0064】

〈4×4cmに切断したウエハの研磨〉

基板と研磨定盤との相対速度：70m/分

研磨パッド：ロデールニッタ社製IC1400

研磨組成物供給速度：13ml/分

研磨圧力：15KPa

〈エッチングテスト〉

2cm×2cmの銅板を研磨組成物に浸け、銅板の減少量から、1分間当たりのエッチング速度を計算した。

【0065】

〈研磨特性評価〉

段差の測定：触診式の段差測定計を用いた。

【0066】

ブランケット銅、タンタル膜厚測定：シート抵抗から測定した。

【0067】

パターン銅膜厚測定：評価する部位近傍のパターンのない銅膜のシート抵抗から測定した。

【0068】

研磨速度の測定：研磨前後の電気抵抗値から銅膜、バリア膜厚を測定し、研磨時間から換算した。

【0069】

ディッシング評価：パターンウエハを約300nmの銅が残るように研磨した時の研磨速度を基準にして、同じ条件で1500nmを研磨できる時間ポリッシュ（初期銅膜厚に対して50%オーバーポリッシュ）した時に図2に示されるように100μmスペース部3"と100μmライン部2"との段差dをディッシングとして評価した。

【0070】

エロージョン測定：パターンウエハを約300nmの銅が残るように研磨した時の研磨速度を基準にし、計算上初期銅膜厚に対して50%オーバーポリッシュされる条件（時間）でポリッシュした時に、図3の如く、9μm/1μmライン/スペースのスペース部のバリア膜および層間絶縁膜の目減りeをエロージョンとして測定した。

【0071】

（実施例1～11、比較例1～3）

研磨組成物の組成を表1に示す。

【0072】

ここで、ポリオキシエチレン2級アルキルエーテルリン酸は平均炭素数13の2級アルコールに平均3molのエチレンオキシドを付加したアルコールを原料にリン酸エステル化したもの、DBSはドデシルベンゼンスルホン酸、APSは過硫酸アンモニウム、BTAはベンゾトリアゾールをあらわす。

【0073】

コロイダルシリカは一次粒子径30～40nm、二次粒子径70nmのものをを用いた。アゾール基を3個以上含む化合物として用いたVPI55K18P（BASF社製）は、1-ビニルイミダゾールと1-ビニルピロリドンとの1：1共重合体である、GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は5000、数平均分子量2300であった。化合物Aの合成方法は下記に示す。

【0074】

（化合物A）

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、1-ビニルイミダゾールを10.0g、水を30g仕込んだ後に、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕0.61gを加え攪拌して溶解する。窒素雰囲気下にて攪拌しながら昇温し100℃に3時間保った後、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕0.61gを溶解した水20.0gを加えさらに3時間反応を続けた。室温まで冷却後、約60gの茶色透明溶液を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は110000、数平均分子量27000であった。

【0075】

結果を表2に示す。いずれの実施例でもほとんどエッチングが起こっておらず、ディッシング、エロージョンは著しく良いことが分かる。これに比較してリン酸エステルを添加しない比較例1～3ではディッシングが全くストップしておらず、エロージョンも満足するものではない。

【0076】

【表1】

(表1)

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
炭素数6以上の ジテルを有 するジテル	0.05	0.1	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.007	0.03	0.03	0.03			
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5					0.5	0.5	0.5
Zn/Pb 剤								1						
	0.22	0.22	0.25	0.25	0.28	0.28	0.28	0.28	0.25	0.25	0.25	0.22	0.22	0.25
			0.5	0.5					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1	1			1	1	1	1						
		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
界面活性剤			0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07			0.05
														0.025
77-系を3 個以上含む化 合物				0.05	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05			
							0.025							
									0.01					
77-系を1 個含む化合物										0.002		0.002	0.002	
炭素数6以上の ジテルを有 するジテル											0.01			
pH	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	8	8	9

【0077】

【表 2】

(表2)

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
研磨速度 (mm/min)	411	608	473	810	858	792	874	434	589	516	541	420	531	620
\bar{r}_a (nm)	217	194	105	111	72	81	65	93	104	54	81	492	495	490
凹凸高さ (nm)	3	3	3	5	7	5	5	4	7	1	5	9	23	10
凹凸密度 (mm/min)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【図面の簡単な説明】

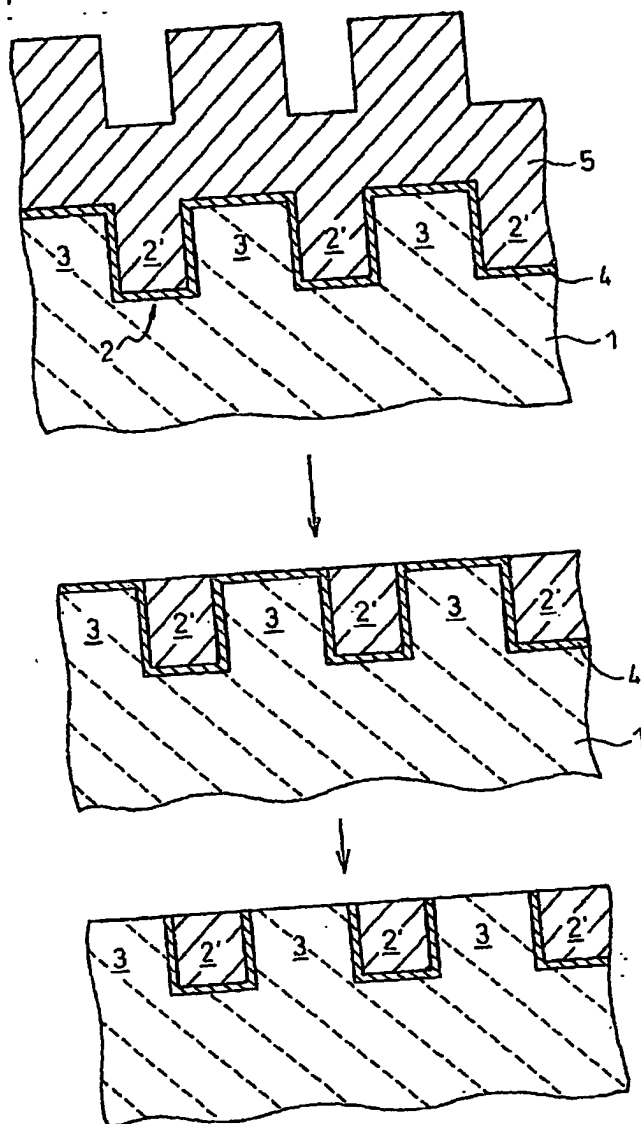
【0078】

- 【図1】実施例でディッシングを測定するパターンウェハの横断面図を示す。
 【図2】実施例でディッシングを示すウェハの横断面図を示す。
 【図3】実施例でエロージョンを示すウェハの横断面図を示す。

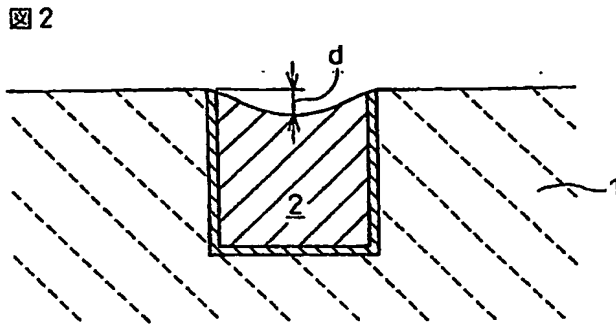
【帯類名】
 【図 1】

図面

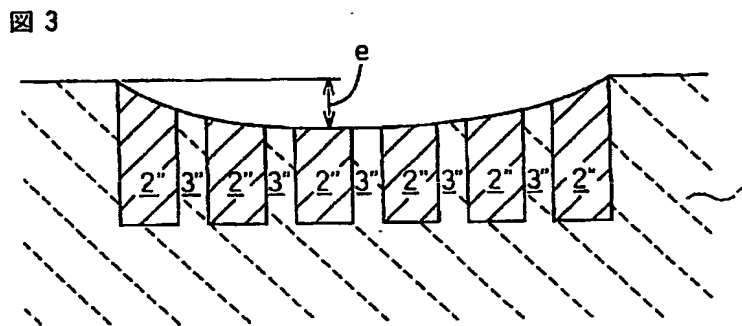
図 1



【図 2】



【図 3】



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017317

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/523,684
Filing date: 21 November 2003 (21.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.